

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C10M 133/54, C01L 1/22, C08F 8/32, 8/30, C07C 209/60, C10M 133/06		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/23586
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Juli 1997 (03.07.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/05635 (22) Internationales Anmeldedatum: 16. December 1996 (16.12.96) (30) Prioritätsdaten: 195 48 145.3 21. December 1995 (21.12.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RÖPER, Michael [DE/DE]; Pegauer Strasse 10, D-67157 Wachenheim (DE). GEISLER, Bernhard [DE/DE]; Oberer Waldweg 18a, D-67281 Kirchheim (DE). LANGGUTH, Ernst [DE/DE]; Am Friedhof 3, D-67281 Kirchheim (DE). KNEUPER, Heinz-Josef [DE/DE]; Stephanienufer 18, D-68163 Mannheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, GE, HU, IL, JP, KR, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: FUEL OR LUBRICANT COMPOSITIONS CONTAINING SECONDARY POLYISOBUTENE AMINES (54) Bezeichnung: SEKUNDÄRE POLYISOBUTENAMINE ENTHALTENDE KRAFT- ODER SCHMIERSTOFFZUSAMMENSETZUNGEN (57) Abstract <p>Disclosed are fuel or lubricant compositions containing polyisobutene amines and containing specifically at least one secondary polyisobutene amine of formula (I) in which R represents a polyisobutene group with 6-45 isobutylene units at least 20 % of which can be replaced with n-butylene units. The quantity of secondary polyisobutene amine must be greater than the quantity of any primary or tertiary polyisobutene amine which may be present.</p> <div style="text-align: center;"> $\left(\text{R} - \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)_2 \text{NH} \quad (I)$ </div>			
(57) Zusammenfassung <p>Polyisobutenamine enthaltende Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzung, die mindestens ein sekundäres Polyisobutenamin der Formel (I) enthält, in der R einen Polyisobutenrest mit 6 bis 45 Isobutyleneinheiten bedeutet, wobei bis 20 % der Isobutyleneinheiten durch n-Butyleneinheiten ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß die Menge des sekundären Polyisobutenamins größer ist als die Menge eines gegebenenfalls ebenfalls enthaltenen entsprechenden primären oder tertiären Polyisobutenamins.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

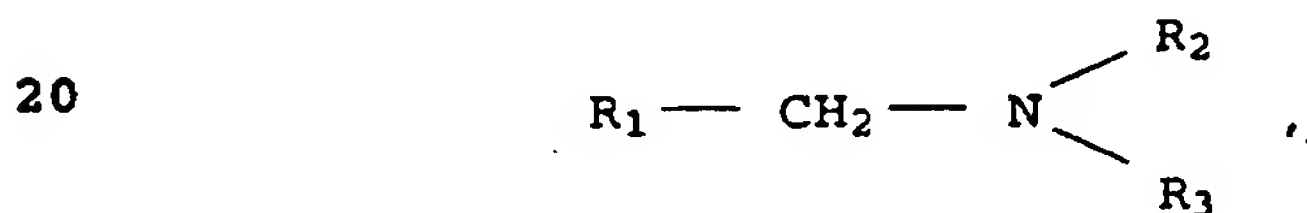
Sekundäre Polyisobutenamine enthaltende Kraft- oder Schmierstoff-zusammensetzungen

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft Polyisobutenamine enthaltend Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzungen mit einem Gehalt von sekundären Polyisobutenaminen, wobei die Menge des sekundären Polyisobuten-
 10 amins gegenüber etwa vorhandenen entsprechenden primären oder tertiären Polybutenaminen überwiegt, ein Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenamingemischen, die überwiegend sekundäre Polyisobutenamine enthalten, sowie diese neuen Gemische und deren Verwendung als Kraft- oder Schmierstoffadditive.

15

Aus EP 0 244 616 ist bekannt, Polyisobutenamine der Formel



in der R_1 einen Polyisobutenrest und R_2 und R_3 unter anderem
 25 Wasserstoff bedeuten als Zusatz zu Kraft- und Schmierstoffen zu verwenden. Nach dem dort beschriebenen Herstellungsverfahren wird in einer ersten Stufe Polyisobuten zu einem Polyisobutenaldehyd oder einem Polyisobutenalkohol

30



mit Cobalt- oder Rhodiumkatalysatoren bei Temperaturen zwischen
 35 80 und 200°C und CO/H₂-Drücken von bis zu 600 bar hydroformyliert.

In einer zweiten Stufe erfolgt in Gegenwart von Ammoniak mittels eines geeigneten Katalysators bei erhöhten Druck und erhöhter Temperatur die hydrierende Aminierung zu einem Polyisobutenamin-
 40 produkt, das überwiegend aus dem primären Amin $R_1 - CH_2 - NH_2$ und in untergeordneten Mengen aus dem sekundären Amin



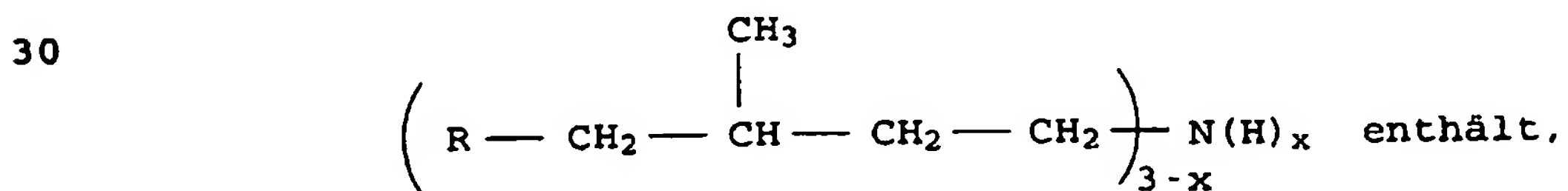
und tertiären Amin



besteht.

- 10 Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzungen, die dieses Polyisobutenaminprodukt als Zusatz enthalten, zeichnen sich durch stark verbesserte Anwendungseigenschaften aus, insbesondere durch eine Detergentienwirkung und damit Sauberhaltung der feinen Kanäle des Vergasers, sowie eine Vermeidung zu Ablagerungen an den Ventilen.
- 15 Dadurch ist eine bessere Verbrennung des Kraftstoffs und ein geringerer Schadstoffausstoß gewährleistet.

- Obgleich das genannte Polyisobutenaminprodukt ausgezeichnete anwendungstechnische Eigenschaften aufweist, hat sich über-
- 20 raschenderweise gezeigt, daß eine weitere Verbesserung der Detergenswirkung möglich ist, wenn man als Kraftstoff- oder Schmierstoffzusätze ein Polyisobutenamingemisch verwendet, welcher überwiegend sekundäre Polyisobutenamine enthält.
- 25 Demgemäß ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzung, die wirksame Mengen von mindestens einem sekundären Polybutenamin der Formel Ia



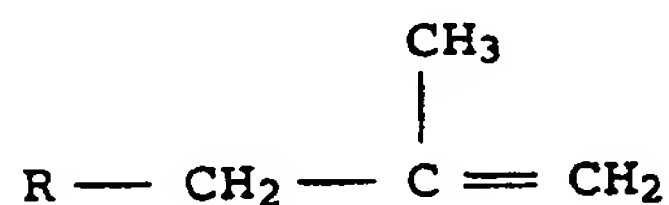
- 35 in der R einen Polyisobutenrest mit 6 bis 45 Isobutyleneinheiten bedeutet, wobei bis zu 20 % der Isobutyleneinheiten durch n-Butyleneinheiten ersetzt sein können und x für die Zahl 1 steht, mit der Maßgabe, daß die Menge des sekundären Polyisobutenamins größer ist als die Menge eines gegebenenfalls ebenfalls enthaltenen primären Polyisobutenamins der Formel Ia (x = 2) oder tertiären Polyisobutenamins der Formel Ia (x = 0).
- 40

- Vorzugsweise beträgt der Gehalt des sekundären Polyisobutenamins
- 45 mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtgehalt an primären, sekundären und tertiären Polyisobutenaminen.

Nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden solche sekundären Polyisobutenamine der Formel Ia verwendet, bei denen der Polyisobutenrest ein gegenüber den üblichen primären Polyisobutenaminen verringerte Molekulargewicht aufweist und demgemäß n nur die Zahlen 6 bis 20 bedeutet.

Da bei der oben erwähnten vorbekannten 2-stufigen Methode der Hydroformylierung und anschließender Aminierung das sekundäre Polyisobutenamin nur in sehr geringen Mengen gebildet wird; betrifft die Erfindung auch ein neues Verfahren zur Herstellung von Polyisobutenamingemischen, die überwiegend sekundäres Polyisobutenamin der Formel Ia ($x = 1$) enthalten.

Es wurde nun gefunden, daß man Gemische aus primären, sekundären und tertiären Polyisobutenaminen mit einem Gehalt von überwiegend z.B. 60 Gew.-% an sekundären Polyisobutenaminen der Formel Ia ($x = 1$) erhält, wenn man die Hydroformylierung und Aminierung gleichzeitig durchführt, d.h. wenn man Polyisobuten der Formel II



25

in der R die oben angegebene Bedeutung hat und n die Zahlen 6 bis 45 bedeutet in Gegenwart von mindestens äquivalenten Mengen, vorzugsweise einem Überschuß und insbesondere der 1 bis 100fach äquivalenten Menge Ammoniak unter Einwirkung eines Rhodiumkatalysators, der in der Lage ist, unter Reaktionsbedingungen Rhodiumcarbonylkomplexe zu bilden, bei Temperaturen von 80 bis 200°C und Drücken bis 600 bar mit CO/H₂ hydroformyliert und im gleichen Schritt aminiert.

35

Besonders vorteilhaft ist dabei zumindest die teilweise Verwendung von wäßrigem Ammoniak, da so keine störende Carbaminatausfällung zu beobachten ist.

In der Regel wird ein trägerfreier Rhodiumkatalysator verwendet. Insbesondere kommt als Katalysator Rhodiumacetat, Rhodiumnitrat, Rhodiumdicarbonylacetylacetonat oder Triphenylphosphinrhodiumcarbonylwasserstoff oder Mischungen der Rhodiumverbindungen mit Phosphinen oder Phosphiten in Betracht.

45

4

Aus EP 0 457 386, Beispiel 5 ist zwar bekannt, daß bei der einstufigen Hydroformylierung und Aminierung überwiegend sekundäre Amine entstehen, doch ist dies nur für 1-Octen als Ausgangsmaterial und Ruthenium als Katalysator beschrieben.

5

Weiterhin ist in EP 0 578 323, jedoch allein in der Zusammenfassung, die Verwendung von Ammoniak für die gleichzeitige Hydroformylierung und Aminierung genannt. In der speziellen Beschreibung und in den Beispielen ist dagegen die Umsetzung von Polyisobuten nur mit bestimmten primären Aminen, mit denen notwendiger sekundäre Polyisobutenamine anderer Struktur entstehen, beschrieben.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Gemische aus Polyisobutenaminen (primär, sekundär und tertiär) der Formel Ia sind somit neu und sind auch als neue Stoffmischung Gegenstand dieser Erfindung, sowie deren Verwendung als Kraftstoffzusatz.

Diese Gemische haben in der Regel eine Zusammensetzung von 0,5 bis 30 Gew.-% primäre, 50 bis 99 Gew.-% sekundäre und 0,5 bis 30 Gew.-% tertiäre Polyisobutenamine der Formel Ia.

Die erfindungsgemäßen Gemische können als solche oder auch im Gemisch mit andern überwiegend primären Polyisobutenaminen oder anderen sekundären Polyisobutenaminen angewendet werden, sofern ein wirksamer Gehalt der sekundären Polyisobutenamine der Formel I vorliegt z.B. mindestens 20 ppm in Kraftstoffen bzw. 0,5 Gew.-% in Schmierstoffen.

Unter Kraftstoffen werden Kraftstoffe für Verbrennungsmotoren vor allem für Ottomotoren verstanden. Die Zusätze der Polyisobutenamine zu diesen Kraftstoffen betragen in der Regel 20 bis 5000 mg/kg, insbesondere 50 bis 100 mg/kg Kraftstoff.

In den erfindungsgemäßen Schmierstoffen können die Polyisobutenamine beispielsweise in Mengen von 0,5 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 10 Gew.-% jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht vorliegen.

Im einzelnen führt man das Herstellungsverfahren zweckmäßig in Gegenwart eines trägerfreien Rhodiumkatalysators durch, der in der Lage ist, unter Reaktionsbedingungen Rhodiumcarbonylkomplexe zu bilden. Geeignete Ausgangsverbindungen sind beispielsweise Rhodiumacetat, Rhodiumnitrat, $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$ oder $\text{HRh}(\text{PPh}_3)_3\text{CO}$.

5

Die Reaktion kann ebenfalls in Gegenwart weiterer Additive durchgeführt werden; diese sind jedoch für das Gelingen der Reaktion von untergeordneter Bedeutung. Beispiele sind: ein- oder mehrzählige Donorliganden der Gruppe V des Periodensystems, insbesondere Stickstoff- und Phosphorverbindungen, ein- oder mehrzählige Donorliganden der Gruppe VI des Periodensystems, insbesondere Sauerstoff- und Schwefelverbindungen. Beispiele sind: Pyridin, Picoline, 2,2'-Bipyridine, Phosphine, wie Triphenylphosphin, Phosphite, wie Tris(2,4-di-tert.-butylphenyl)phosphit, 10 Tris(2,4-di-tert.-butylphenyl)phosphit, aliphatische oder aromatische Alkohole oder Ether, Carbonsäurederivate und aliphatische oder aromatische Thiole oder Thioether.

Zur besseren Handhabbarkeit der Polyolefine kann die Reaktion in 15 geeigneten, inerten Lösungsmitteln durchgeführt werden. Geeignet sind aliphatische (offenkettige oder cyclische) Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, aliphatische (offenkettige oder cyclische) Ether, aromatische Ether, Polyether und tertiäre Alkyl- oder Arylamine. Auch überschüssiges Ammoniak kann 20 als Lösungsmittel verwendet werden.

Die Reaktion wird bei erhöhtem Druck von bis zu 600 bar durchgeführt, wobei der Bereich von 100 bis 350 bar bevorzugt wird. Geeignete Temperaturen sind 80 - 200°C, wobei der Bereich von 25 110 - 180°C und insbesondere von 130 - 170°C bevorzugt wird.

Geeignete Polyisobutene weisen eine Molmasse von 250 - 3000 g/mol auf, insbesondere 500 - 1500 g/mol. Sie enthalten mindestens eine Doppelbindung pro Molekül, wobei die Lage der Doppelbindung nicht 30 kritisch ist. Besonders hohe Ausbeuten werden jedoch mit Polyisobutenen mit endständiger Doppelbindung erhalten. Da bei den sekundären Polyisobutenaminen die Gesamtmolmasse, bezogen auf das eingesetzte Polyisobutenamin sich verdoppelt, kann nach einer Ausführungsform der Erfindung auch von Polyisobuten geringerer 35 Molmasse z.B. 250 bis 800 g/mol ausgegangen werden.

Ammoniak kann der Reaktionsmischung als wäßrige Lösung oder in reiner Form zu Beginn oder im Verlauf der Reaktion zugesetzt werden, wobei die Arbeitsweise mit wäßrigem Ammoniak bevorzugt 40 ist. Dabei wird Ammoniak in der Regel im Überschuß angewendet z.B. in bis zu 100fachen stöchiometrischen Überschuß.

Beispiel 1

a) Herstellung

- 5 In einen Schüttelautoklaven werden 300 g Polyisobuten (BASF ES 3250 Molmasse M_n 1000 g/mol, Anteil der endständigen Doppelbindungen laut ^{13}C -NMR-Analyse 85 %), 300 g Mihagol M (C₁₂ - C₁₄-Paraffine, Firma Wintershall), 102 g einer
- 10 wäßrigen, 25%igen NH₃-Lösung (Molverhältnis NH₃ zu Polyisobuten = 5), sowie 0,13 g Rhodiumdicarbonyl-acetylacetonat, entsprechend einem Rhodiumgehalt von 85 ppm auf die Gesamtmischung, eingewogen. Der Autoklav wird in eine Schüttelapparatur eingebaut, mit Synthesegas (äquimolare Mischung von CO und H₂) gespült, mit Synthesegas unter einen Druck von 260 -
- 15 280 bar gesetzt und auf 150°C aufgeheizt. Die Reaktion wird unter diesen Bedingungen fünf Stunden lang durchgeführt. Nach Abkühlen und Entspannen wird die wäßrige Phase abgetrennt und die organische Phase bei vermindertem Druck (bis 150°C/ 1 mbar) vom Lösungsmittel und Ammoniakresten befreit.
- 20 Von den erhaltenen Produkt wurden Kennzahlen, eine säulenchromatographische Bestimmung der Ausbeute an funktionalisiertem Produkt, eine massenspektrometrische (MALDI-TOF) Analyse und ein Motortest an einem 4-Zylinder-Ottomotor (Opel
- 25 Kadett 1200) zur Wirksamkeit bei der Reinhaltung von Einlaßventilen durchgeführt.

Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

- 30 Ausbeute an funktionalisiertem Produkt (säulenchromatographisch): 84 %

35	Kennzahlen, mg KOH/g	Aminzahl:	18
		sek. Aminzahl	13
		tert. Aminzahl	4
		Carbonylzahl	2
		Alkoholzahl	4

	Molmasse (GPC, M_n), g/mol	1985
--	-------------------------------	------

- 40 Die massenspektrometrische Analyse (MALDI-TOF-MS) belegt zweifelsfrei die Präsenz primärer, sekundärer und tertiärer Polyisobutenamine. Aufgrund der Kennzahlen liegen diese im Molverhältnis von 1:13:4 vor.

b) Motortest (4-Zylinder Ottomotor Opel Kadett 1200)

Bedingungen: 200 mg/kg Polyisobutenamingemisch gemäß (a),
(100 %) in Eurosuper bleifrei,

5

		Ablagerungen pro Ventil, mg			
Ventil Nr.		1	2	3	4
Additiviert		3	20	3	6
10	Grundwert	554	343	293	484

Die gute Eignung als Ventilreinhalttemittel wird durch einen
Durchschnittswert von 8 mg Ablagerungen pro Ventil gegenüber
419 mg Ablagerungen ohne Additivierung unter identischen
Testbedingungen deutlich.

15

c) Vergleich mit einem vorwiegend primären Polyisobutenamin

Der Vergleich der thermischen Stabilität gegenüber Polyiso-
butenamin, gemäß EP 0 244 616, Beispiel 1, zeigt die verbes-
serten Eigenschaften des erfindungsgemäßen Polyisobutenamin-
gemisches aus Beispiel 1:

20

25	Vergleich EP 0 244 616 Beispiel 1	PIB-Amin-Gemisch gemäß vorliegendem Beispiel 1
----	---	--

Gewichtsverlust unter Stickstoff, bei		
30	200°C	3 %
	250°C	5 %
	300°C	13 %
	350°C	42 %
35	400°C	100 %

Gewichtsverlust an Luft, bei		
40	200°C	6 %
	250°C	17 %
	300°C	50 %
	350°C	96 %
45	400°C	100 %

Die höhere Stabilität wird insbesondere bei den Versuchen unter Stickstoff offensichtlich.

Beispiel 2:

5

Die Umsetzung wurde wie in Beispiel 1 beschrieben wiederholt, die Reaktion jedoch bei 140°C durchgeführt, wobei zusätzlich zu der wäßrigen Ammoniak-Lösung 87 g wasserfreier Ammoniak über eine Druckvorlage in den Autoklaven gegeben wurden (Gesamtmolverhältnis $\text{NH}_3:\text{PIB} = 20$). Die Aufarbeitung erfolgte wie in Beispiel 1. Von dem erhaltenen Produkt wurden Kennzahlen sowie eine säulenchromatographische Bestimmung der Ausbeute an funktionalisiertem Produkt ermittelt.

15 Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Ausbeute an funktionalisiertem Produkt
(säulenchromatographisch):

80 %

20 Kennzahlen, mg KOH/g:

Aminzahl	26
prim. Aminzahl	1
sek. Aminzahl	22
tert. Aminzahl	3
25 Carbonylzahl	1
Alkoholzahl	2

Molmasse (GPC, M_n), g/mol:

2022

30 Das Beispiel zeigt, daß durch Erhöhen des Ammoniaküberschusses die Aminausbeute gesteigert werden kann. Das Hauptprodukt ist jedoch weiterhin das sekundäre Polyisobutenamin.

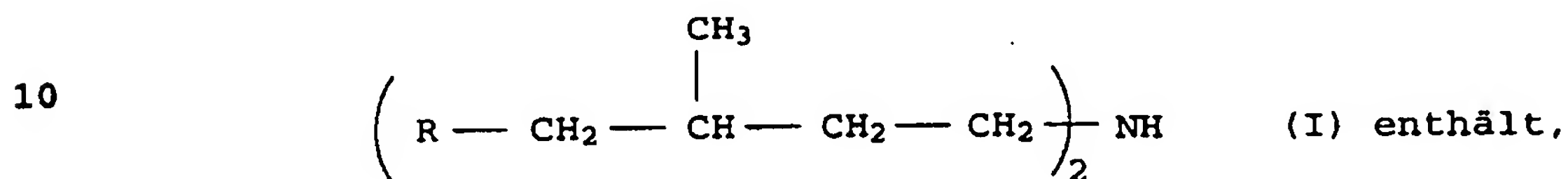
35

40

45

Patentansprüche

1. Polyisobutenamine enthaltende Kraft- oder Schmierstoff-
 5 zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein sekundäres Polyisobutenamin der Formel I



- 15 in der R einen Polyisobutenrest mit 6 bis 45 Isobutyleneinheiten bedeutet, wobei bis zu 20 % der Isobutyleneinheiten durch n-Butyleneinheiten ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß die Menge des sekundären Polyisobutenamins größer ist als die Menge eines gegebenenfalls ebenfalls enthaltenen
 20 entsprechenden primären oder tertiären Polyisobutenamins.

2. Kraftstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens 20 ppm eines sekundären Polyisobutenamins der Formel I gemäß Anspruch 1 enthält.

- 25 3. Schmierstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens 0,5 Gew.-%, bezogen auf den Schmierstoff, eines sekundären Polyisobutenamins der Formel I gemäß Anspruch 1 enthält.

- 30 4. Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens 50 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtgehalt an primären, sekundären und tertiären Polyisobutenaminen, sekundäre Polyisobutenamine der Formel I
 35 sind.

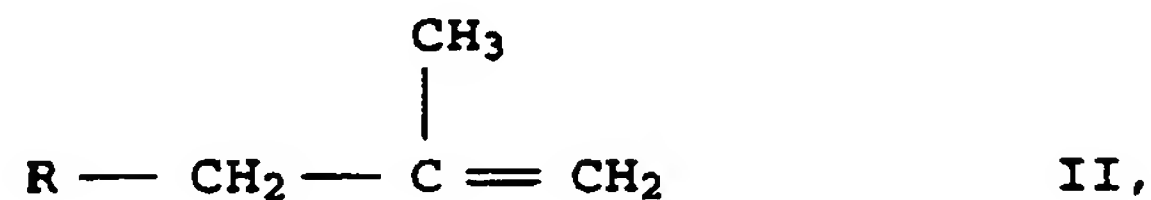
5. Kraft- und Schmierstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie sekundäre Polyisobutenamine der Formel I enthalten, in der der Polyisobutenrest 8 bis 35
 40 Isobutyleneinheiten aufweist.

6. Verfahren zur Herstellung eines Gemisches von Polyisobutenaminen, das überwiegend aus sekundären Polyisobutenaminen der Formel I gemäß Anspruch 1 besteht, dadurch gekennzeichnet,

10

daß man überwiegend endständige Doppelbindungen aufweisende Polyisobutene der Formel II

5



10 in der R die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, in Gegenwart der mindestens äquivalenten Menge Ammoniak unter Einwirkung eines Rhodiumkatalysators, der in der Lage ist, unter Reaktionsbedingungen Rhodiumcarbonylkomplexe zu bilden, bei Temperaturen von 80 bis 200°C und Drücken bis 600 bar mit
15 CO/H₂ hydroformyliert und im gleichen Schritt aminiert.

7. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Ammoniak zumindest teilweise in Form von wäbrigem Ammoniak einsetzt.

20

8. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Rhodiumkatalysator Rhodiumacetat, Rhodiumnitrat, Rhodiumdicarbonylacetylacetonat oder Triphenylphosphinrhodiumcarbonylwasserstoff oder Mischungen der genannten Rhodiumverbindungen mit tertiären Phosphinen oder Phosphiten verwendet.

25

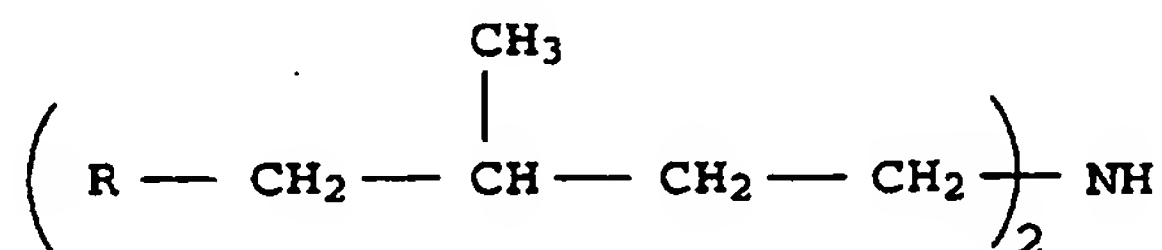
9. Verwendung von überwiegend sekundäre Polyisobutenamine enthaltenden Gemischen als Zusatz zu Kraft- und Schmierstoffen, wie sie gemäß dem Verfahren des Anspruchs 6 durch gleichzeitige Oxidierung und Aminierung erhalten werden.

30

10. Polyisobutenamingemische aus primären, sekundären und tertiären Polyisobutenaminen, dadurch gekennzeichnet, daß sie überwiegend sekundäre Polyisobutenamine der Formel I enthalten

35

40



45

in der R ein Polyisobutenrest mit 6 bis 45 Isobutyleneinheiten bedeutet, in dem bis zu 20 % der Isobutyleneinheiten durch n-Butyleneinheiten ersetzt sein können.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No
PCT/EP 96/05635

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C10M133/54 C10L1/22 C08F8/32 C08F8/30 C07C209/60
C10M133/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C10M C10L C08F C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 95 24431 A (EXXON) 14 September 1995	1-3,5,6, 8-10
Y	see page 8 see page 20 - page 21 ---	4
Y	FR 2 016 126 A (CHEVRON) 8 May 1970 see claims 1,3 ---	4
X	US 3 574 576 A (HONNEN ET AL.) 13 April 1971 see column 1 - column 2 ---	1-3,5
X	EP 0 578 323 A (SHELL) 12 January 1994 cited in the application see the whole document ---	1-6,8-10
E	DE 195 25 938 A (BASF) 23 January 1997 see page 9, line 51 - page 10, line 12 ---	1
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 April 1997

Date of mailing of the international search report

24 April 1997 (24.04.97)

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

De La Morinerie, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 96/05635

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 36 11 230 A (BASF) 8 October 1987 cited in the application see the whole document ---	1-10
A	US 3 801 642 A (WORREL) 2 April 1974 see column 5, line 31 - line 46 ---	10
A	EP 0 541 176 A (SHELL) 12 May 1993 see the whole document ---	1-10
A	EP 0 457 386 A (SHELL) 21 November 1991 cited in the application see the whole document -----	1-6,8-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PC1/EP 96/05635

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9524431 A	14-09-95	AU 1973895 A CA 2183270 A EP 0750643 A	25-09-95 14-09-95 02-01-97
FR 2016126 A	08-05-70	GB 1254338 A	17-11-71
US 3574576 A	13-04-71	DE 1289355 B FR 1492000 A GB 1094020 A US 3438757 A US 3565804 A US 3844958 A BE 744693 A	12-06-75 04-12-67 15-04-69 23-02-71 29-10-74 01-07-70
EP 578323 A	12-01-94	CA 2099968 A JP 6184064 A	09-01-94 05-07-94
DE 19525938 A	23-01-97	WO 9703946 A	06-02-97
DE 3611230 A	08-10-87	DK 169584 B EP 0244616 A JP 7103385 B JP 62241992 A JP 8100188 A US 4832702 A	12-12-94 11-11-87 08-11-95 22-10-87 16-04-96 23-05-89
US 3801642 A	02-04-74	CH 530367 A DE 1933636 A FR 2014025 A GB 1266552 A NL 6911732 A US 3626010 A	15-11-72 05-02-70 10-04-70 15-03-72 03-02-70 07-12-71
EP 541176 A	12-05-93	AT 133652 T CA 2082227 A DE 69208023 D DE 69208023 T JP 5271158 A	15-02-96 08-05-93 14-03-96 11-07-96 19-10-93
EP 457386 A	21-11-91	CA 2042185 A	15-11-91

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/05635

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 457386 A		DE 69105812 D	26-01-95
		DE 69105812 T	14-06-95
		ES 2066334 T	01-03-95
		JP 4226946 A	17-08-92

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PC 1/EP 96/05635

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C10M133/54 C10L1/22 C08F8/32 C08F8/30 C07C209/60
C10M133/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C10M C10L C08F C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 95 24431 A (EXXON) 14.September 1995	1-3,5,6, 8-10
Y	siehe Seite 8 siehe Seite 20 - Seite 21 ---	4
Y	FR 2 016 126 A (CHEVRON) 8.Mai 1970 siehe Ansprüche 1,3 ---	4
X	US 3 574 576 A (HONNEN ET AL.) 13.April 1971 siehe Spalte 1 - Spalte 2 ---	1-3,5
X	EP 0 578 323 A (SHELL) 12.Januar 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-6,8-10
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15.April 1997

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24 April 1997 (24.04.97)

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

De La Morinerie, B

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	DE 195 25 938 A (BASF) 23.Januar 1997 siehe Seite 9, Zeile 51 - Seite 10, Zeile 12 ---	1
A	DE 36 11 230 A (BASF) 8.Oktober 1987 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1-10
A	US 3 801 642 A (WORREL) 2.April 1974 siehe Spalte 5, Zeile 31 - Zeile 46 ---	10
A	EP 0 541 176 A (SHELL) 12.Mai 1993 siehe das ganze Dokument ---	1-10
A	EP 0 457 386 A (SHELL) 21.November 1991 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument -----	1-6,8-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PC 1/EP 96/05635

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9524431 A	14-09-95	AU 1973895 A CA 2183270 A EP 0750643 A	25-09-95 14-09-95 02-01-97
FR 2016126 A	08-05-70	GB 1254338 A	17-11-71
US 3574576 A	13-04-71	DE 1289355 B FR 1492000 A GB 1094020 A US 3438757 A US 3565804 A US 3844958 A BE 744693 A	12-06-75 04-12-67 15-04-69 23-02-71 29-10-74 01-07-70
EP 578323 A	12-01-94	CA 2099968 A JP 6184064 A	09-01-94 05-07-94
DE 19525938 A	23-01-97	WO 9703946 A	06-02-97
DE 3611230 A	08-10-87	DK 169584 B EP 0244616 A JP 7103385 B JP 62241992 A JP 8100188 A US 4832702 A	12-12-94 11-11-87 08-11-95 22-10-87 16-04-96 23-05-89
US 3801642 A	02-04-74	CH 530367 A DE 1933636 A FR 2014025 A GB 1266552 A NL 6911732 A US 3626010 A	15-11-72 05-02-70 10-04-70 15-03-72 03-02-70 07-12-71
EP 541176 A	12-05-93	AT 133652 T CA 2082227 A DE 69208023 D DE 69208023 T JP 5271158 A	15-02-96 08-05-93 14-03-96 11-07-96 19-10-93
EP 457386 A	21-11-91	CA 2042185 A	15-11-91

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

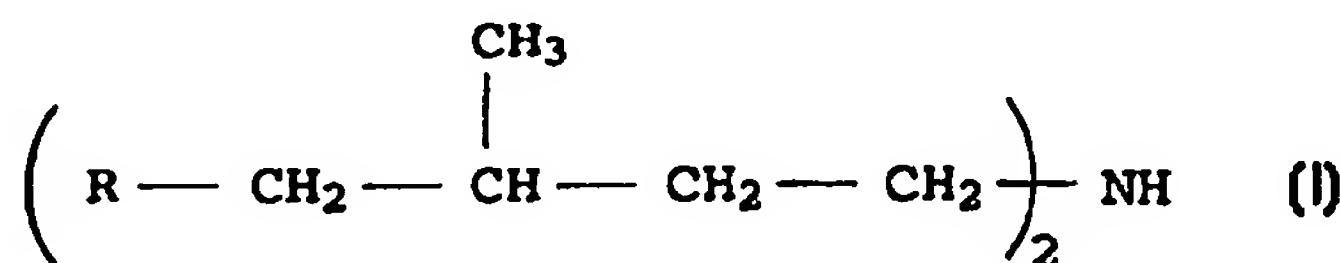
PC1/EP 96/05635

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 457386 A		DE 69105812 D	26-01-95
		DE 69105812 T	14-06-95
		ES 2066334 T	01-03-95
		JP 4226946 A	17-08-92



PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C10M 133/54, C10L 1/22, C08F 8/32, 8/30, C07C 209/60, C10M 133/06</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/23586 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. Juli 1997 (03.07.97)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/05635 (22) Internationales Anmeldedatum: 16. December 1996 (16.12.96) (30) Prioritätsdaten: 195 48 145.3 21. December 1995 (21.12.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RÖPER, Michael [DE/DE]; Pegauer Strasse 10, D-67157 Wachenheim (DE). GEISLER, Bernhard [DE/DE]; Oberer Waldweg 18a, D-67281 Kirchheim (DE). LANGGUTH, Ernst [DE/DE]; Am Friedhof 3, D-67281 Kirchheim (DE). KNEUPER, Heinz-Josef [DE/DE]; Stephanienufer 18, D-68163 Mannheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, GE, HU, IL, JP, KR, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</p>
<p>(54) Title: FUEL OR LUBRICANT COMPOSITIONS CONTAINING SECONDARY POLYISOBUTENE AMINES (54) Bezeichnung: SEKUNDÄRE POLYISOBUTENAMINE ENTHALTENDE KRAFT- ODER SCHMIERSTOFFZUSAMMENSET- ZUNGEN (57) Abstract Disclosed are fuel or lubricant compositions containing polyisobutene amines and containing specifically at least one secondary polyisobutene amine of formula (I) in which R represents a polyisobutene group with 6-45 isobutylene units at least 20 % of which can be replaced with n-butylene units. The quantity of secondary polyisobutene amine must be greater than the quantity of any primary or tertiary polyisobutene amine which may be present. (57) Zusammenfassung Polyisobutenamine enthaltende Kraft- oder Schmierstoffzusammensetzung, die mindestens ein sekundäres Polyisobutenamin der Formel (I) enthält, in der R einen Polyisobutenrest mit 6 bis 45 Isobutyleneinheiten bedeutet, wobei bis 20 % der Isobutyleneinheiten durch n-Butyleneinheiten ersetzt sein können, mit der Maßgabe, daß die Menge des sekundären Polyisobutenamins größer ist als die Menge eines gegebenenfalls ebenfalls enthaltenen entsprechenden primären oder tertiären Polyisobutenamins.</p>		



* (Siehe PCT Gazette Nr. 46/1997, "Section II")

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LV	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		